



03560.003368

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
YASUYUKI SAITO ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 10/676,086	)	
	:	
Filed: October 2, 2003	)	
	:	
For: METHOD AND APPARATUS	)	
FOR CARBON FIBER FIXED	:	
ON A SUBSTRATE	)	November 12, 2003
	:	

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

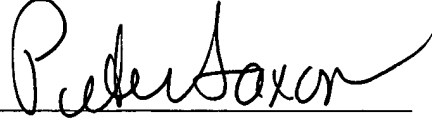
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

2002-304324, filed October 18, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

388404

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 1 8 日  
Date of Application:

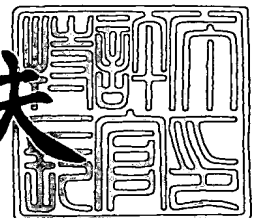
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 0 4 3 2 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 4 3 2 4 ]

出 願 人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 9 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 4789026

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 1/30

【発明の名称】 カーボンファイバーが固定された基体の製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社  
    内

    【氏名】 齋藤 康行

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社  
    内

    【氏名】 石倉 淳理

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キャノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086287

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊東 哲也

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002048

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンファイバーが固定された基体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンファイバーが固定された基体の製造方法であって、

(A) 炭素を有する陽極と該陽極と対向する陰極とが内部に配置された第 1 チャンバーと、基体が内部に配置された第 2 チャンバーと、を用意する工程と、

(B) 前記第 1 チャンバーと第 2 チャンバーとを搬送管を介して連通すると共に、前記第 1 チャンバー内の圧力よりも前記第 2 チャンバー内の圧力を低く設定する工程と、

(C) 前記陽極と陰極との間でアーク放電を発生させることでカーボンファイバーを生成する工程と、

(D) 前記第 1 チャンバーと前記第 2 チャンバーとの圧力差を利用して、前記第 1 チャンバー内で生成されたカーボンファイバーを、前記第 2 チャンバー内に位置する前記搬送管の先端から放出させることで、前記基体に衝突させる工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーが固定された基体の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 のチャンバー内には非酸化性のガスが供給されることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンファイバーが固定された基体の製造方法。

【請求項 3】 前記陽極は触媒材料を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンファイバーが固定された基体の製造方法。

【請求項 4】 カーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法であって、

(A) 炭素を有する陽極と該陽極と対向する陰極とが内部に配置された第 1 チャンバーと、電極を有する基体が内部に配置された第 2 チャンバーと、を用意する工程と、

(B) 前記第 1 チャンバーと第 2 チャンバーとを搬送管を介して連通すると共に、前記第 1 チャンバー内の圧力よりも前記第 2 チャンバー内の圧力を低く設定する工程と、

(C) 前記陽極と陰極との間でアーク放電を発生させることでカーボンファイバーを生成する工程と、

(D) 前記第 1 チャンバーと前記第 2 チャンバーとの圧力差を利用して、前記第 1 チャンバー内で生成されたカーボンファイバーを、前記第 2 チャンバー内に位置する前記搬送管の先端から放出させることで、前記電極に衝突させる工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法。

【請求項 5】 前記第 1 のチャンバー内には非酸化性のガスが供給されることを特徴とする請求項 4 に記載のカーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法。

【請求項 6】 前記陽極は触媒材料を有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のカーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法。

【請求項 7】 前記電子デバイスとして電子放出素子を製造することを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 つに記載のカーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法。

【請求項 8】 複数の電子放出素子を有するディスプレイの製造方法であって、前記電子放出素子が請求項 7 に記載の製造方法により製造されることを特徴とする複数の電子放出素子を有するディスプレイの製造方法。

【請求項 9】 第 1 チャンバーと、搬送管と、該搬送管を介して前記第 1 チャンバーと連通する第 2 チャンバーと、前記第 1 チャンバー内に配置された、炭素を含む陽極と、該炭素を含む陽極に対向するように前記第 1 チャンバー内に配置された陰極と、前記第 1 チャンバー内の圧力を前記第 2 チャンバー内の圧力よりも高く維持するための圧力制御手段と、を有することを特徴とするカーボンファイバーの堆積装置。

【請求項 10】 不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向して配置された陰極との間のアーク放電により、カーบอนを蒸発、凝縮させてカーボンファイバーを生成させると同時に、生成させたカーボンファイバ

ーを不活性ガス中に分散し、該不活性ガスと共に搬送してノズルより噴射させることにより基体上にカーボンファイバーを配置することを特徴とするカーボンファイバーの堆積装置。

【請求項 11】 炭素材料を陽極とし、該陽極と一定の間隔を開けて設けられた陰極との間のアーク放電により前記炭素材料を加熱して蒸発させる、蒸発源の上方に位置する搬送管の吸入口、および不活性ガス導入部を備えたカーボンファイバー生成室と、前記搬送管と、該搬送管の端部に接続されるノズル、該ノズルに対向して配置される基板、および不活性ガス排出部を備えたカーボンファイバー成膜室とからなり、前記蒸発源から加熱蒸発されて生成する前記カーボンファイバーをカーボンファイバー生成室とカーボンファイバー成膜室の圧力差により前記不活性ガスと共に前記搬送管によって搬送し前記ノズルから噴出させて、前記基体上に前記カーボンファイバーによる膜またはカーボンファイバーを含む小塊を配置させるガスデポジション方法を用いることを特徴とする請求項 10 に記載のカーボンファイバーを含む膜の堆積装置。

【請求項 12】 不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向して配置された陰極との間のアーク放電により、カーボンを蒸発、凝縮させてカーボンファイバーを生成させると同時に、生成させたカーボンファイバーを不活性ガス中に分散し、該不活性ガスと共に搬送してノズルより噴射させることにより膜形成対象物上にカーボンファイバーを含む膜を形成することを特徴とするカーボンファイバーを含む膜の堆積方法。

【請求項 13】 炭素材料を陽極とし、該陽極と一定の間隔を開けて設けられた陰極との間のアーク放電により前記炭素材料を加熱して蒸発させる、蒸発源の上方に位置する搬送管の吸入口、および不活性ガス導入部を備えたカーボンファイバー生成室と、前記搬送管と、該搬送管の端部に接続されるノズル、該ノズルに対向して配置される基板、および不活性ガス排出部を備えたカーボンファイバー成膜室とを用い、前記蒸発源から加熱蒸発されて生成する前記カーボンファイバーをカーボンファイバー生成室とカーボンファイバー成膜室の圧力差により前記不活性ガスと共に前記搬送管によって搬送し前記ノズルから噴出させて、前記基体上に前記カーボンファイバーによる膜またはカーボンファイバーを含む小



塊を配置させるガスデポジション方法により前記カーボンファイバーを含む膜を形成することを特徴とする請求項 12 に記載のカーボンファイバーを含む膜の堆積方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーなどのカーボンファイバー（繊維状カーボン）を連続的に生成、成膜する方法および装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カーボンファイバーの 1 種である、カーボンナノチューブは、グラファイトの円筒形に巻いた形状を有するチューブであり、特異な物性を有していることから様々な分野への適用が期待されている新素材である。図 2 に、特許文献 1 に開示された従来のアーク放電によるカーボンナノチューブの生成方法を示す。図 2 に示すように、不活性ガス中で黒鉛等の炭素材料を陽極 2 として用いるとともに耐熱性導電材料を陰極 3 として用い、直流アーク放電を行うと、高温になる陽極 2 側の炭素材料が蒸発する。この蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、煤やナノチューブ等を形成して容器内壁面に付着し、残りの炭素蒸気は陰極 3 先端に直接凝縮して炭素質の固い堆積物 16 を形成する。従来は、これらの容器内壁面と陰極 3 先端の堆積物 16 を回収してカーボンナノチューブを製造していた。図 2 において、4 は不活性ガスを容器内に導入するための不活性ガス導入ポート、8 はアーク放電させるための陽極 2 と陰極 3 との間に電圧を印加する電流供給装置である。

【0003】

このような従来のアーク放電法を使って得られるカーボンナノチューブは、容器内壁面や陰極 3 上に堆積してしまうため何らかの回収方法が必要となり、そのため工数が増加していた。また、この従来のアーク放電法では炭素材料が陰極 3 上に堆積してしまうため、陰極 3 の堆積物 16 の成長にともなって陽極 2 と陰極

3 との間隔を調整しながらアーク放電を行う必要があり、陰極堆積物 16 の成長にともない陽極 2 と陰極 3 との間隔が一定にできず、放電が不安定となるという欠陥があった。また、生成した陰極堆積物 16 が長時間アーク放電の場にあるため、カーボンナノチューブの収率が低かった。さらに、アーク放電等により生成した堆積物 16 中にカーボンナノチューブが混入しているが、生成したカーボンナノチューブは凝集化しており、カーボンナノチューブを基板上に成膜、形成する場合、分散処理が必要となっていた。

#### 【0004】

また、カーボンナノチューブなどのカーボンファイバーを基板上に成膜する方法には、触媒金属を配置する位置にレジストによるドット状のパターニングを行い、所望の位置に触媒を形成し、これを核に CVD で高温処理しカーボンナノチューブを成長させる方法（特許文献 2）や、助剤を基板に付着させ電界印加プラズマ CVD 法により、基板の所望の位置にカーボンナノチューブを形成する方法（特許文献 3）に提案されている。しかしながら、いずれの方法も工数が多く、コストアップとなっていた。

#### 【0005】

##### 【特許文献 1】

特開平 6-280116 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2000-086216 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2000-057934 号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来の製造方法においては、アーク放電によりカーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを製造する場合、カーボンファイバーはアーク放電容器内の壁面や陰極等に堆積し、これら堆積物を回収することによりカーボンファイバーを含む炭素材料を製造していたため、カーボンファイバーを連続的に製造することができず、工数が増加していた。また、容器内壁面や陰極上のカーボンファイバー

を含む堆積物は凝集化しているため、分散処理が必要となっていた。

【0007】

また、カーボンファイバーを基板上に成膜する方法には、触媒金属を配置する位置にレジストによるドット状のパターニングを行い、所望の位置に触媒を形成しこれを核にCVDで高温処理し、カーボンナノチューブなどのカーボンファイバーを成長させる方法や、助剤（触媒）を基板に付着させ電界印加プラズマCVD法により、基板の所望の位置にカーボンナノチューブなどのカーボンファイバーを形成する方法があるが、いずれも工数が多くコストアップとなっていた。

【0008】

本発明は、このような従来技術の欠点を解消するためになされたものであり、カーボンファイバーを連続的に生成し、所望の基体上に固定することを目的とする。また、これにより、工数および製造コストを減らすことを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の問題を解決するため、本発明では、アーク放電により生成したカーボンファイバーを直接搬送気体にエアロゾル化させ、カーボンナノファイバー成膜室に搬送させて基体上にカーボンファイバーを固定する。

【0010】

すなわち、本発明に係るカーボンファイバーが固定された基体の製造方法では、（A）炭素を有する陽極と該陽極と対向する陰極とが内部に配置された第1チャンバーと、基体が内部に配置された第2チャンバーと、を用意する工程と、（B）前記第1チャンバーと第2チャンバーとを搬送管を介して連通すると共に、前記第1チャンバー内の圧力よりも前記第2チャンバー内の圧力を低く設定する工程と、（C）前記陽極と陰極との間でアーク放電を発生させることでカーボンファイバーを生成する工程と、（D）前記第1チャンバーと前記第2チャンバーとの圧力差を利用して、前記第1チャンバー内で生成されたカーボンファイバーを、前記第2チャンバー内に位置する前記搬送管の先端から放出させることで、前記基体に衝突させる工程と、を有することを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係るカーボンファイバーを有する電極を用いた電子デバイスの製造方法は、(A) 炭素を有する陽極と該陽極と対向する陰極とが内部に配置された第1チャンバーと、電極を有する基体が内部に配置された第2チャンバーと、を用意する工程と、(B) 前記第1チャンバーと第2チャンバーとを搬送管を介して連通すると共に、前記第1チャンバー内の圧力よりも前記第2チャンバー内の圧力を低く設定する工程と、(C) 前記陽極と陰極との間でアーク放電を発生させることでカーボンファイバーを生成する工程と、(D) 前記第1チャンバーと前記第2チャンバーとの圧力差を利用して、前記第1チャンバー内で生成されたカーボンファイバーを、前記第2チャンバー内に位置する前記搬送管の先端から放出させることで、前記電極に衝突させる工程と、を有することを特徴とする。

#### 【0012】

これらの製造方法においては、前記第1のチャンバー内には非酸化性のガスが供給されることが好ましい。また、前記陽極は、触媒材料を有するとよい。ここで、前記電子デバイスは、例えば電子放出素子である。

#### 【0013】

また、本発明に係る複数の電子放出素子を有するディスプレイの製造方法は、前記電子放出素子が上記した製造方法により製造されることを特徴とする。

#### 【0014】

また、本発明に係るカーボンファイバーの堆積装置は、第1チャンバーと、搬送管と、該搬送管を介して前記第1チャンバーと連通する第2チャンバーと、前記第1チャンバー内に配置された、炭素を含む陽極と、該炭素を含む陽極に対向するように前記第1チャンバー内に配置された陰極と、前記第1チャンバー内の圧力を前記第2チャンバー内の圧力よりも高く維持するための圧力制御手段と、を有することを特徴とする。

#### 【0015】

また、本発明に係るカーボンファイバーの堆積装置は、不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向して配置された陰極との間のアーク放電により、カーボンを蒸発、凝縮させてカーボンファイバーを生成させると同

時に、生成させたカーボンファイバーを不活性ガス中に分散し、該不活性ガスと共に搬送してノズルより噴射させることにより基体上にカーボンファイバーを配置することを特徴とする。

#### 【0016】

前記カーボンファイバーを含む膜の堆積装置は、炭素材料を陽極とし、該陽極と一定の間隔を開けて設けられた陰極との間のアーク放電により前記炭素材料を加熱して蒸発させる、蒸発源の上方に位置する搬送管の吸入口、および不活性ガス導入部を備えたカーボンファイバー生成室と、前記搬送管と、該搬送管の端部に接続されるノズル、該ノズルに対向して配置される基板、および不活性ガス排出部を備えたカーボンファイバー成膜室とからなり、前記蒸発源から加熱蒸発されて生成する前記カーボンファイバーをカーボンファイバー生成室とカーボンファイバー成膜室の圧力差により前記不活性ガスと共に前記搬送管によって搬送し前記ノズルから噴出させて、前記基体上に前記カーボンファイバーによる膜またはカーボンファイバーを含む小塊を配置させるガスデポジション方法を用いるとよい。

#### 【0017】

さらに、本発明に係るカーボンファイバーを含む膜の堆積方法は、不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向して配置された陰極との間のアーク放電により、カーボンを蒸発、凝縮させてカーボンファイバーを生成させると同時に、生成させたカーボンファイバーを不活性ガス中に分散し、該不活性ガスと共に搬送してノズルより噴射させることにより膜形成対象物上にカーボンファイバーを含む膜を形成することを特徴とする。

#### 【0018】

前記カーボンファイバーを含む膜の堆積方法は、炭素材料を陽極とし、該陽極と一定の間隔を開けて設けられた陰極との間のアーク放電により前記炭素材料を加熱して蒸発させる、蒸発源の上方に位置する搬送管の吸入口、および不活性ガス導入部を備えたカーボンファイバー生成室と、前記搬送管と、該搬送管の端部に接続されるノズル、該ノズルに対向して配置される基板、および不活性ガス排出部を備えたカーボンファイバー成膜室とを用い、前記蒸発源から加熱蒸発され

て生成する前記カーボンファイバーをカーボンファイバー生成室とカーボンファイバー成膜室の圧力差により前記不活性ガスと共に前記搬送管によって搬送し前記ノズルから噴出させて、前記基板上に前記カーボンファイバーによる膜またはカーボンファイバーを含む小塊を配置させるガスデポジション方法により前記カーボンファイバーを含む膜を形成するとよい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の好ましい一実施形態では、不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向に配置された陰極との間のアーク放電により、カーボンを蒸発、凝縮させてナノチューブを生成させると同時に、生成させたカーボンナノチューブを不活性ガス中に分散し、不活性ガスと共に搬送、ノズルより噴射させることにより膜形成対象物上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とする。

#### 【0020】

つまり、アーク放電により炭素材料等を加熱して蒸発させ、加熱蒸発されて生成するカーボンナノチューブをカーボンナノチューブ生成室とカーボンナノチューブ成膜室の圧力差を用い不活性ガスと共に搬送管によって搬送しノズルから噴出させて、基板上に前記カーボンナノチューブによる膜またはカーボンナノチューブを含む小塊を形成させるガスデポジション方法によることを特徴とする。

#### 【0021】

本発明の実施の形態におけるカーボンファイバー生成、成膜装置に関して、図1により説明する。ただし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、その相対配置などは、特に特定の記載がない限りはこの発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

#### 【0022】

以下の説明においては、カーボンナノチューブを生成する場合を例に記載するが、本発明は、カーボンナノチューブに限らず、アーク放電を用いて形成可能な炭素を主成分とするファイバー状の物質であれば、いずれのカーボンファイバーにおいても適用することができる。カーボンファイバーの一例をあげれば、例え

ば、前述のカーボンナノチューブや、ファイバーの長手方向にグラフェンが積層された（c 軸がファイバーの軸（長手方向）に実質的に非垂直である）グラファイトナノファイバーや、カップ状のグラファイトがファイバーの長手方向に積層されたカップスタック型のカーボンファイバーや、螺旋状（ヘリカル型）のカーボンファイバーや、捩れた（ツイスト型）カーボンファイバーなどがある。

### 【0023】

グラファイトの1枚面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。より具体的には、グラファイトは、炭素原子が  $sp^2$  混成により互いに共有結合してできた正六角形体を敷き詰める様に配置された炭素平面が、理想的には互いに  $3.354 \times 10^{-10} \text{ m}$  の距離を保って積層してできたものであるが、この一枚一枚の炭素平面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。

### 【0024】

図1に、本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブ生成、成膜装置の概略図を示す。同図において、1はカーボンナノチューブ生成室であり、該カーボンナノチューブ生成室1内には、黒鉛等の炭素材料からなる陽極2と陰極3が配置されている。陽極2を構成する炭素材料として黒鉛等が挙げられるが、炭素材料中にナノチューブの成長を促すFe、Ni、Pd等の触媒を混入させておく場合もある。ナノチューブの成長を促す触媒としては、鉄族、白金族、希土類、鉄族-希土類混合系が用いられる。陰極材料としては、炭素、黒鉛、銅等を挙げることができる。しかし、陽極2と陰極3との組み合わせは、共に炭素材料を用いた方が好ましい。陽極2は、安定的な放電を起こすために複数あっても良い。なお、陽極2は電流投入端子2aに接続され、陰極3も同様に電流投入端子3aと接続されている。また、陽極2は、直線運動、回転運動を可能とする移動回転機構2bにより移動可能である。この直線の移動方向は図1の紙面左右方向であり、回転の移動方向は陽極2を構成している電極棒の中心を軸に回転する。さらに、陰極3は、直線運動を可能とする移動機構3bにより移動可能となっている。この直線の移動方向は、図2の紙面左右方向である。これら移動回転機構2bと移動機構3bとは、必ずしも必要であるというわけではないが、放電の安定化のために備えていた方が好ましい。

## 【0025】

また、カーボンナノチューブ生成室1内には、カーボンナノチューブ生成室1内の雰囲気調整、生成したカーボンナノチューブをエアロゾル化させるための不活性ガスを導入する導入ポート4を備え、またエアロゾル化したカーボンナノチューブを不活性ガスと共に搬送する搬送管5に接続される搬送ポート6を備えている。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス、窒素-水素混合ガスを例示することができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0026】

図1において、7は圧力計であり、8は陽極2と陰極3との間にアーク放電を生じさせるための電力を供給するための電力供給装置である。搬送ポート6に接続される搬送管5は、カーボンナノチューブ成膜室9内に導入され、搬送管5の端部に取り付けられたノズル10に接続されている。また、ノズル10には、加熱機構11が備えられている。カーボンナノチューブ成膜室9内には、カーボンナノチューブ成膜対象物である基板12と基板12を移動させるステージ13とを備え、またカーボンナノチューブ成膜室9内の不活性ガスを排出する排出ポート14を備える。排出ポート14は、真空ポンプ15に接続されている。

## 【0027】

次に、上述の生成、成膜装置を用いたカーボンナノチューブの生成、成膜方法について説明する。まず、カーボンナノチューブ生成室1内、搬送管5内、カーボンナノチューブ成膜室9内の圧力を $10^{-2}$ Pa以下の真空度にする。次に、カーボンナノチューブ成膜室9を真空ポンプ15により真空引きしながらカーボンナノチューブ生成室1内に不活性ガスを不活性ガス導入ポート4より導入し、カーボンナノチューブ生成室1内の圧力が70kPa程度となるようにする。ここで、圧力は、必ずしも70kPaある必要がなく、カーボンナノチューブ等の生成に適した圧力が好ましく、またカーボンナノチューブ生成室1とカーボンナノチューブ成膜室9との差圧に適した圧力を選定する必要がある。またその際、カーボンナノチューブ成膜室9内の圧力は、数百Pa以下であることが好ましい。カーボンナノチューブ生成室1とカーボンナノチューブ成膜室9との圧力差により、不活性ガスの安定な流れを形成しておくことが好ましい。次に、陽極が(+



）、陰極が（－）に接続された状態で、電力供給装置 8 より直流電圧を印加し、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせる。すると、陽極 2 の炭素材料が蒸発し、この蒸発した炭素材料が凝縮、再結晶化することにより、カーボンナノチューブを生成する。放電が安定した後、陽極 2 と陰極 3 との間隔を常に一定になるように、移動回転機構 2 b、移動機構 3 b により、陽極 2、陰極 3 を移動させる。

#### 【0028】

生成したカーボンナノチューブは、不活性ガス中に分散、エアロゾル化される。カーボンナノチューブを含む不活性ガスは、カーボンナノチューブ生成室 1 とカーボンナノチューブ成膜室 9 との圧力差による不活性ガスの流れにより搬送管 5 を通じ、カーボンナノチューブ成膜室 9 へ搬送される。カーボンナノチューブ成膜室 9 へ搬送されたカーボンナノチューブを含む不活性ガスは、搬送管 5 の端部に取り付けられたノズル 10 により、ノズル 10 から高速で噴射され、基板 12 へ吹き付けられ、基板 12 上に成膜される。この際、搬送管 5、ノズル 10、および基板 12 は、加熱しておくことが好ましい。ノズル 10 から噴射される速度は、少なくとも数十 m/s 以上であることが好ましい。

#### 【0029】

また、カーボンファイバーが衝突する基板表面に電極を配置しておけば、この電極上にカーボンファイバーを固定することができる。その結果、カーボンファイバーに電子を供給することができ、電子放出素子やトランジスタなどの各種電子デバイスに応用することもできる。特に、カーボンファイバーが固定された電極を多数、基板上に配列すれば平面上に多数の電子放出素子が配列した電子源が形成できる。また、上記カーボンファイバーが固定された電極に対向するように、蛍光体などの発光体を有するアノード電極を配置すれば、ディスプレイも形成することができる。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

## (実施例 1)

図 1 を参照して、本発明の実施例 1 に係るカーボンナノチューブ生成、成膜装置および製造方法について説明する。陰極 3 は直径  $\phi$  10 mm の黒鉛電極を用い、陽極 2 は直径  $\phi$  10 mm、長さ 10 cm のカーボンに Ni を 20 wt % 混入させた電極を用い、電極間距離を 1 mm に設定した。先ず、カーボンナノチューブ生成室 1、搬送管 5、およびカーボンナノチューブ成膜室 9 内を圧力が  $10^{-2}$  Pa 以下まで真空引きし、次に、カーボンナノチューブ生成室 1 内に不活性ガス導入ポート 4 よりヘリウムガスを供給し、カーボンナノチューブ生成室 1 内の圧力を 70 kPa 程度とした。この時、カーボンナノチューブ成膜室 9 は、真空ポンプ 15 により真空引きし、カーボンナノチューブ成膜室 9 内の圧力を 200 Pa となるように調整した。この段階でカーボンナノチューブ生成室 1 とカーボンナノチューブ成膜室 9 とに圧力差を生じさせ、ヘリウムガスがカーボンナノチューブ生成室 1 から搬送管 5 を通じ、カーボンナノチューブ成膜室 9 へ安定的に流れるようにヘリウムガスの供給量を調整した。

## 【0031】

次に、陽極が (+)、陰極が (-) に接続された状態で電力供給装置 8 より直流電圧を印加し、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせ、放電電流が 50 A になるように調整し、安定な放電状態にさせた。放電が安定した後、移動回転機構 2 b、移動機構 3 b により、陽極 2、陰極 3 を移動させ、陽極 2 と陰極 3 との間隔を常に一定になるように制御した。アーク放電により陽極 2 の炭素材料が蒸発し、この蒸発した炭素材料が凝縮、再結晶化することにより、カーボンナノチューブを生成させた。

## 【0032】

カーボンナノチューブ生成室 1 で生成したカーボンナノチューブはヘリウムガス中に分散、エアロゾル化し、カーボンナノチューブを含むヘリウムガスはガスの流れにより搬送管 5 を通じてカーボンナノチューブ成膜室 9 へ搬送させた。カーボンナノチューブ成膜室 9 へ搬送されたカーボンナノチューブを含むヘリウムガスは、搬送管 5 の端部に取り付けられたノズル 10 により、このノズル 10 から高速で噴射され、基板 12 へ吹き付けられ、密着することにより基板 12 上に

カーボンナノチューブを成膜させた。この際、搬送管 5 は 200℃、ノズル 10 は 300℃、基板 12 は 150℃に加熱した。ノズル 10 から噴射される速度は、50 m/s 以上であった。また、ノズル 10 は固定されているので、ステージ 13 により基板 12 をスキャンすることでライン状のカーボンナノチューブの膜を形成した。なお、基板 12 の移動速度は、0.1 mm/s である。

#### 【0033】

なお、カーボンナノチューブ成膜条件は、ノズル径： $\phi$  1 mm、基板：Al、基板加熱：150℃、カーボンナノチューブ生成室圧力：70 kPa、He ガス流量：10 L/min、カーボンナノチューブ成膜室圧力：200 Pa である。

#### 【0034】

本実施例によれば、アーク放電により連続的にカーボンナノチューブを生成し、生成したカーボンナノチューブを直接搬送、基板上に形成できるため、カーボンナノチューブの回収、分散処理等が必要なくなり、工数を少なくすることができる。

#### 【0035】

##### (実施例 2)

図 2 を参照して、本発明の実施例 2 に係るカーボンナノチューブ生成、成膜装置および製造方法について説明する。陰極 3 は直径  $\phi$  10 mm の黒鉛電極を用い、陽極 2 は直径  $\phi$  10 mm、長さ 10 cm のカーボンの中心が Ni-Co 合金で形成されている電極を用い、電極間距離を 1 mm に設定した。先ず、カーボンナノチューブ生成室 1、搬送管 5、およびカーボンナノチューブ成膜室 9 内を圧力が  $10^{-2}$  Pa 以下まで真空引きし、次いで、カーボンナノチューブ生成室 1 内に不活性ガス導入ポート 4 よりヘリウムガスを供給し、カーボンナノチューブ生成室 1 内の圧力を 70 kPa 程度とした。この時、カーボンナノチューブ成膜室 9 は、真空ポンプ 15 により真空引きし、カーボンナノチューブ成膜室 9 内の圧力を 200 Pa となるように調整した。この段階でカーボンナノチューブ生成室 1 とカーボンナノチューブ成膜室 9 とに圧力差を生じさせ、ヘリウムガスがカーボンナノチューブ生成室 1 から搬送管 5 を通じ、カーボンナノチューブ生成室 9 へ安定的に流れるようにヘリウムガスの供給量を調整した。

## 【0036】

次に、陽極が(+)、陰極が(-)に接続された状態で電力供給装置8より直流電圧を印加し、陽極2と陰極3との間にアーク放電を生じさせ、放電電流が50Aになるように調整し、安定な放電状態にさせた。放電が安定した後、移動回転機構2b、移動機構3bにより、陽極2、陰極3を移動させ、陽極2と陰極3との間隔を常に一定になるように制御した。アーク放電により陽極2の炭素材料が蒸発し、この蒸発した炭素材料が凝縮、再結晶化することにより、カーボンナノチューブを生成させた。

## 【0037】

カーボンナノチューブ生成室1で生成したカーボンナノチューブはヘリウムガス中に分散、エアロゾル化し、カーボンナノチューブを含むヘリウムガスはガスの流れにより搬送管5を通じてカーボンナノチューブ成膜室9へ搬送させた。カーボンナノチューブ成膜室9へ搬送されたカーボンナノチューブを含むヘリウムガスは、搬送管5の端部に取り付けられたノズル10により、このノズル10から高速で噴射され、基板12へ吹き付けられ、密着することにより基板12上にカーボンナノチューブを成膜させた。この際、搬送管5は200℃、ノズル10は300℃、基板12は150℃に加熱した。ノズル10から噴射される速度は、50m/s以上であった。また、ノズル10は固定されているので、ステージ13により基板12をスキャンすることでライン状のカーボンナノチューブの膜を形成した。なお、基板12の移動速度は、0.1mm/sである。

## 【0038】

なお、カーボンナノチューブ成膜条件は、ノズル径： $\phi$ 1mm、基板：Al、基板加熱：150℃、カーボンナノチューブ生成室圧力：70kPa、Heガス流量：10L/min、カーボンナノチューブ成膜室圧力：200Paである。

## 【0039】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、アーク放電により連続的にカーボンファイバーを生成し、生成したカーボンファイバーを直接搬送、基板上に形成できるため、カーボンファイバーの回収、分散処理等が必要なくなり、工数および製造コス

トを少なくすることができる。さらに、本発明による方法では、連続的生産ができ、工業的有用性は極めて高い。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】** 本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブの生成、成膜装置の構成図である。

**【図 2】** 従来のカーボンナノチューブの製造装置の構成図である。

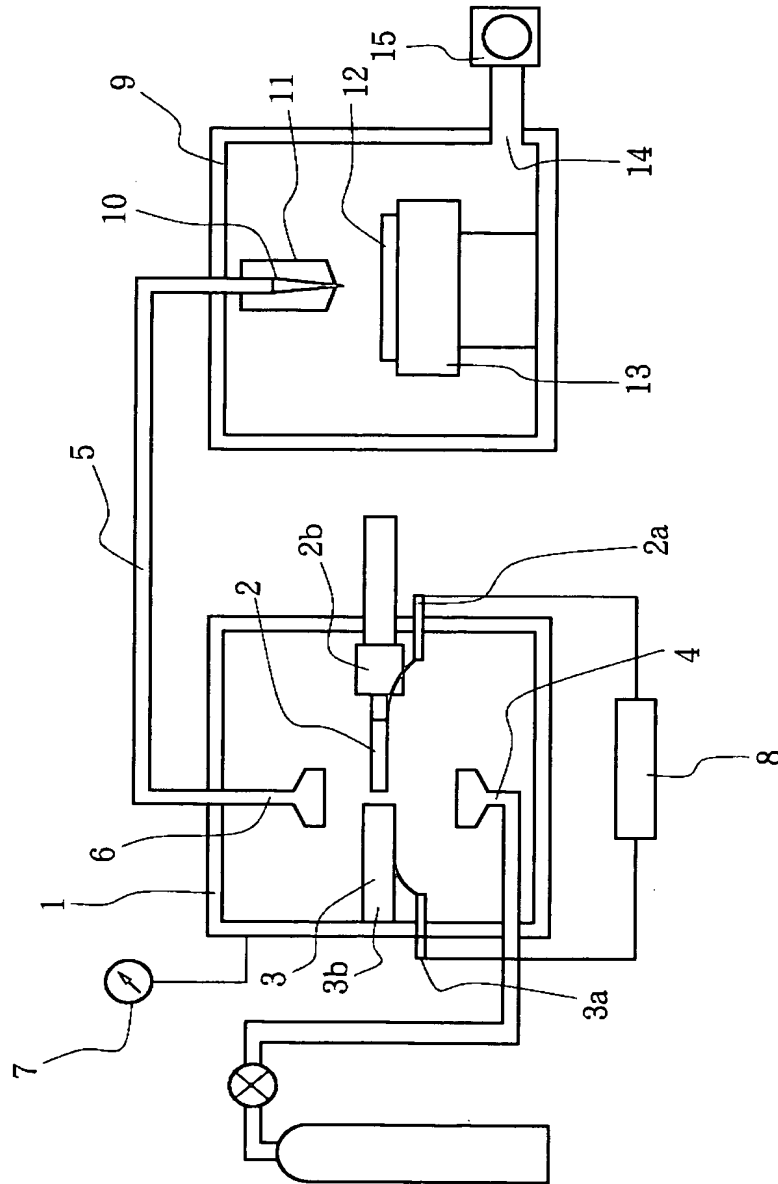
**【符号の説明】** 1：カーボンナノチューブ生成室、2：陽極、2 a：電流投入端子、2 b：移動（微動）回転機構、3：陰極、3 a：電流投入端子、3 b：移動（微動）機構、4：不活性ガス導入ポート、5：搬送管、6：搬送ポート、7：圧力計、8：電流供給装置、9：カーボンナノチューブ成膜室、10：ノズル、11：ノズル加熱機構、12：基板、13：ステージ、14：不活性ガス排出ポート、15：真空ポンプ、16：カーボンナノチューブを含む堆積物。



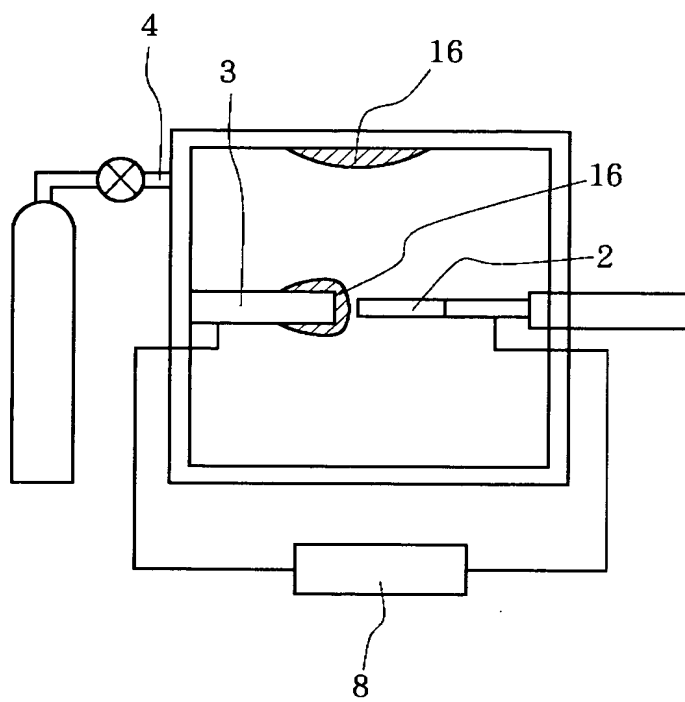
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを簡単な工程で生成し、基板上に成膜することで、CNTパターニング工程が簡略化され、コストダウンに効果がある。

【解決手段】 不活性ガス雰囲気中で炭素電極からなる陽極2と、該炭素電極2に対向に配置された陰極3との間のアーク放電により、カーボンを蒸発、凝縮させてナノチューブを生成させると同時に、生成させたカーボンナノチューブを不活性ガス中に分散し、不活性ガスと共に搬送管5を通じて搬送し、ノズル10より噴射させることにより、膨張形成対象物である基板12上にカーボンナノチューブを形成する。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 2 - 3 0 4 3 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社